



7  
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Yuji ISODA, et al.

Appln. No.: 09/773,770

Group Art Unit: 1755

Confirmation No.: 6816

Examiner: NOT YET ASSIGNED

Filed: February 02, 2001

For: MEASUREMENT OF RADIATION DOSE AND PRODUCTION OF RADIATION IMAGE

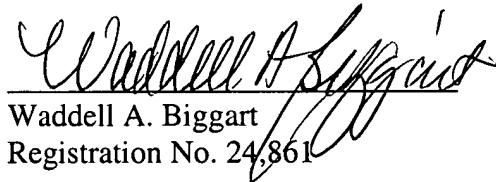
**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is one certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

  
Waddell A. Biggart  
Registration No. 24,861

SUGHRUE, MION, ZINN,  
MACPEAK & SEAS, PLLC  
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.  
Washington, D.C. 20037-3213  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860  
Enclosures: Japan 2000-025569  
WAB/slb  
Date: May 30, 2001



日本特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の図類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2000年 2月 2日

出願番号  
Application Number:

特願2000-025569

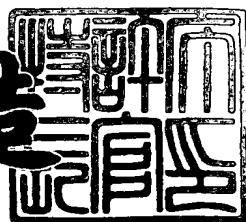
出願人  
Applicant(s):

富士写真フィルム株式会社

2000年 9月 18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3074217

【書類名】 特許願

【整理番号】 887489

【提出日】 平成12年 2月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G21K 4/00

【発明の名称】 放射線量測定方法および放射線画像形成方法

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 磯田 勇治

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 岩渕 康夫

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074675

【弁理士】

【氏名又は名称】 柳川 泰男

【電話番号】 03-3358-1798

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 055435

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1  
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 放射線量測定方法および放射線画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 部分組成式(I) :

$$M^{II}M^{III}_2 : xTb, ySm \quad \dots (I)$$

[ただし、 $M^{II}$ は $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ および $Ba$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、 $M^{III}$ は $Y$ 、 $La$ 、 $Gd$ および $Lu$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、そして $x$ および $y$ はそれぞれ、 $0 < x \leq 0.1$ および $0 < y \leq 0.1$ の範囲にある数値である。]

で表される成分と酸素原子とからなるテルビウム、サマリウム共付活アルカリ土類金属希土類酸化物蛍光体を含む放射線量測定具に、測定対象の放射線を照射して、該蛍光体から発せられる緑色発光の単位時間当たりの強度変化を測定することからなる放射線量測定方法。

【請求項2】 請求項1に記載の放射線量測定方法に用いられる放射線量測定具。

【請求項3】 部分組成式(I) :

$$M^{II}M^{III}_2 : xTb, ySm \quad \dots (I)$$

[ただし、 $M^{II}$ は $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ および $Ba$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、 $M^{III}$ は $Y$ 、 $La$ 、 $Gd$ および $Lu$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、そして $x$ および $y$ はそれぞれ、 $0 < x \leq 0.1$ および $0 < y \leq 0.1$ の範囲にある数値である。]

で表される成分と酸素原子とからなるテルビウム、サマリウム共付活アルカリ土類金属希土類酸化物蛍光体を含む放射線画像形成パネルに、被写体を透過した、もしくは被検体から発せられた放射線を照射し、その放射線量に応じて該蛍光体から発せられる緑色発光の単位時間当たりの強度変化を画素毎に検出して、二次元の画像データを得、その画像データに基づいて放射線画像を再生することからなる放射線画像形成方法。

【請求項4】 請求項3に記載の放射線画像形成方法に用いられる放射線画像形成パネル。

## 【請求項5】 部分組成式（I）：

$$M^{II}M^{III}_2 : x Tb, y Sm \quad \dots (I)$$

[ただし、 $M^{II}$ は $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ および $Ba$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、 $M^{III}$ は $Y$ 、 $La$ 、 $Gd$ および $Lu$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、そして $x$ および $y$ はそれぞれ、 $0 < x \leq 0.1$ および $0 < y \leq 0.1$ の範囲にある数値である。]

で表される成分と酸素原子とからなるテルビウム、サマリウム共付活アルカリ土類金属希土類酸化物蛍光体を含む紫外線光量測定具に、測定対象の紫外線を照射して、該蛍光体から発せられる緑色発光の単位時間当たりの強度変化を測定することからなる紫外線光量測定方法。

【請求項6】 請求項5に記載の紫外線光量測定方法に用いられる紫外線光量測定具。

## 【請求項7】 部分組成式（I）：

$$M^{II}M^{III}_2 : x Tb, y Sm \quad \dots (I)$$

[ただし、 $M^{II}$ は $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ および $Ba$ からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、 $M^{III}$ は $Y$ 、 $La$ 、 $Gd$ および $Lu$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、そして $x$ および $y$ はそれぞれ、 $0 < x \leq 0.1$ および $0 < y \leq 0.1$ の範囲にある数値である。]

で表される成分と酸素原子とからなるテルビウム、サマリウム共付活アルカリ土類金属希土類酸化物蛍光体を含む放射線量測定具を用いて放射線量を測定する方法であって、

- (1) 該放射線量測定具を紫外線で励起して、該蛍光体の発光中心であるテルビウムおよびサマリウムそれぞれによる緑色発光と赤色発光の強度を測定する；
- (2) 該放射線量測定具に測定対象の放射線を照射して、その放射線量に応じて蛍光体の各発光中心の原子価数を変化させる；
- (3) 蛍光体の発光中心の原子価数が変化した放射線量測定具を紫外線で励起して、蛍光体からの緑色発光と赤色発光の強度を測定する；そして
- (4) (1)で得られた発光強度と(2)で得られた発光強度とから、該放射線の線量を決定する；

ことからなる放射線量測定方法。

【請求項8】 請求項7に記載の放射線量測定方法に用いられる放射線量測定具。

【請求項9】 部分組成式(I) :

$$M^{II}M^{III}_2 : x T b, y S m \quad \dots (I)$$

[ただし、 $M^{II}$ はMg、Ca、SrおよびBaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、 $M^{III}$ はY、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、そしてxおよびyはそれぞれ、 $0 < x \leq 0.1$ および $0 < y \leq 0.1$ の範囲にある数値である。]

で表される成分と酸素原子とからなるテルビウム、サマリウム共付活アルカリ土類金属希土類酸化物蛍光体を含む放射線画像形成パネルを用いて、放射線画像を形成する方法であって、

(1) 該放射線画像形成パネルを紫外線で励起して、該蛍光体の発光中心であるテルビウムおよびサマリウムそれぞれによる緑色発光と赤色発光の強度を画素毎に検出し、二次元の発光強度データを得る；

(2) 該放射線画像形成パネルに被写体を透過した、もしくは被検体から発せられた放射線を照射して、その放射線量に応じて蛍光体の各発光中心の原子価数を変化させる；

(3) 蛍光体の発光中心の原子価数が変化した放射線画像形成パネルを紫外線で励起して、蛍光体からの緑色発光と赤色発光の強度を画素毎に検出し、二次元の発光強度データを得る；そして

(4) (1)で得られた発光強度データと(2)で得られた発光強度データを演算処理して二次元の画像データを得、その画像データに基づいて放射線画像を再生する；

ことからなる放射線画像形成方法。

【請求項10】 請求項9に記載の放射線画像形成方法に用いられる放射線画像形成パネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、テルビウム、サマリウム共付活アルカリ土類金属希土類酸化物蛍光体を用いる放射線量測定方法、放射線画像形成方法、および紫外線光量測定方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

蛍光体は一般に、紫外線などの光や電子線、X線、放射線、電場などの刺激（励起）により発光を示す物質である。これまでに、蛍光ランプなどの照明、画像表示、放射線計測など様々な用途に利用可能な各種の蛍光体が開発され、実用化されている。

## 【0003】

蛍光体の輝尽発光特性を利用するものとして、放射線像変換方法（放射線像記録再生方法）が知られている。この方法は、輝尽性蛍光体を含有する放射線像変換パネル（蓄積性蛍光体シート）を用いるもので、被検体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に吸収させ、その後に輝尽性蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波（励起光）で時系列的に励起することにより、蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光（輝尽発光光）として放出させ、この蛍光を光電的に読み取って電気信号を得て、得られた電気信号に基づいて被検体あるいは被検体の放射線画像を可視像として再生するものである。読み取りを終えたパネルは、残存する画像の消去が行われた後、次の撮影のために備えられる。すなわち、放射線像変換パネルは繰り返し使用される。

## 【0004】

この放射線像変換方法では、放射線写真フィルムと増感紙との組合せを用いる従来の放射線写真法の場合に比べて、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができるという利点がある。さらに、従来の放射線写真法では一回の撮影ごとに放射線写真フィルムを消費するのに対して、この放射線像変換方法では放射線像変換パネルを繰り返し使用するので、資源保護、経済効率の面からも有利である。

## 【0005】

放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルは、基本構造として、支持体とその上に設けられた蛍光体層（輝尽性蛍光体層）とからなるものである。ただし、蛍光体層が自己支持性である場合には必ずしも支持体を必要としない。また、蛍光体層の上面（支持体に面していない側の面）には通常、保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。蛍光体層は、通常は輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなるが、蒸着法や焼結法によって形成される結合剤を含まない輝尽性蛍光体の凝集体のみから構成されるものや、輝尽性蛍光体の凝集体の間隙に高分子物質が含浸されている構成のものも知られている。

## 【0006】

米国特許第5391884号明細書（特開平6-346053号公報）には、

関係式：  $BaGd_2: y Tb, z Sm$

[上式中、yは0～1の範囲にあり、zは0～5の範囲にあり、 $y + z = x$ であり、そしてxは $1 \times 10^{-5} \sim 6.0$ の範囲にある]を満たす複合成分および酸素から本質的に成る付活ガドリネート系ホストを含む、X線を吸収してより長波長の輻射線を放射できる蛍光体であって、該蛍光体をX線に最初に暴露した後に600～1200nmの波長範囲にある光で誘導すると、TbおよびSmを含まない蛍光体よりも高い発光強度を示す蛍光体、およびこの蛍光体を含む放射線画像形成用のX線イメージングプレートが開示されている。すなわち、上記蛍光体が輝尽発光を示すこと、および輝尽発光を利用するX線イメージングプレート用の蛍光体として好ましいことが記載されている。

## 【0007】

一方、本出願人による特願平10-348952号明細書には、

部分組成式：  $M^{II}M^{III}_2: x Tb, y Sm$

[ただし、 $M^{II}$ はMg、Ca、SrおよびBaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、 $M^{III}$ はY、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、そしてxおよびyはそれぞれ、 $0 < x \leq 0.1$ および $0 < y \leq 0.1$ の範囲にある数値である。]

で表される成分と酸素原子とからなり、時間差のある二色発光を示すテルビウム

、サマリウム共付活アルカリ土類金属希土類酸化物蛍光体であって、ディスプレイ素子、スイッチング素子もしくは遅延素子用の蛍光体が記載されている。この蛍光体は、X線等の放射線や紫外線等の光で励起されると、付活剤のテルビウム ( $Tb^{3+}$ ) に起因すると思われる緑色発光と、サマリウム ( $Sm^{3+}$ ) に起因すると思われる赤色発光を示し、かつ発光を示すまでの応答時間に差があることが見い出されている。

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明者は、上記のテルビウム、サマリウム共付活アルカリ土類金属希土類酸化物蛍光体について更に研究を重ねた結果、この蛍光体をX線などの放射線や紫外線などの光で励起したときに発する蛍光（緑色発光）の強度が時間依存性を示すこと、また、X線などの放射線を照射すると蛍光体の発光中心であるテルビウム ( $Tb^{3+}$ ) とサマリウム ( $Sm^{3+}$ ) に原子価の価数変化が生じ、その結果、次に紫外線で励起したときに蛍光（緑色発光および赤色発光）の強度が変化し、その強度変化と照射放射線量の間に一定の相関関係があることを見い出し、本発明に到達したものである。

## 【0009】

従って本発明は、新規な放射線量測定方法、放射線画像形成方法および紫外線光量測定方法を提供するものである。

また本発明は、これらの方に用いられる放射線量測定具、放射線画像形成パネルおよび紫外線光量測定具を提供するものである。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、部分組成式（I）：

$$M^{II}M^{III}_2 : x Tb, y Sm \quad \dots (I)$$

[ただし、 $M^{II}$ はMg、Ca、SrおよびBaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、 $M^{III}$ はY、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、そしてxおよびyはそれぞれ、 $0 < x \leq 0.1$  および  $0 < y \leq 0.1$  の範囲にある数値である。]

で表される成分と酸素原子とからなるテルビウム、サマリウム共付活アルカリ土類金属希土類酸化物蛍光体を含む放射線量測定具に、測定対象の放射線を照射して、該蛍光体から発せられる緑色発光の単位時間当たりの強度変化を測定することからなる放射線量測定方法にある。.

## 【0011】

本発明はまた、上記蛍光体を含む紫外線光量測定具に、測定対象の紫外線を照射して、該蛍光体から発せられる緑色発光の単位時間当たりの強度変化を測定することからなる紫外線光量測定方法にもある。

## 【0012】

本発明において、測定対象の放射線とは、X線、 $\gamma$ 線、 $\beta$ 線、 $\alpha$ 線などの電離放射線、および中性子線を意味する。また、測定対象の紫外線とは、波長が250 nm乃至400 nmの範囲にある紫外線を意味する。

## 【0013】

本発明はまた、(1) 上記蛍光体を含む放射線量測定具を紫外線で励起して、該蛍光体の発光中心であるテルビウムおよびサマリウムそれぞれによる緑色発光と赤色発光の強度を測定する；

(2) 該放射線量測定具に測定対象の放射線を照射して、その放射線量に応じて蛍光体の各発光中心の原子価数を変化させる；

(3) 蛍光体の発光中心の原子価数が変化した放射線量測定具を紫外線で励起して、蛍光体からの緑色発光と赤色発光の強度を測定する；そして

(4) (1) で得られた発光強度と(2) で得られた発光強度とから、該放射線の線量を決定する；

ことからなる放射線量測定方法にもある。

## 【0014】

本発明はさらに、上記蛍光体を含む放射線画像形成パネルに、被写体を透過した、もしくは被検体から発せられた放射線を照射し、その放射線量に応じて該蛍光体から発せられる緑色発光の単位時間当たりの強度変化を画素毎に検出して、二次元の画像データを得、その画像データに基づいて放射線画像を再生することからなる放射線画像形成方法にもある。

## 【0015】

本発明はさらに、（1）上記蛍光体を含む放射線画像形成パネルを紫外線で励起して、該蛍光体の発光中心であるテルビウムおよびサマリウムそれぞれによる緑色発光と赤色発光の強度を画素毎に検出し、二次元の発光強度データを得る；（2）該放射線画像形成パネルに被写体を透過した、もしくは被検体から発せられた放射線を照射して、その放射線量に応じて蛍光体の各発光中心の原子価数を変化させる；

（3）蛍光体の発光中心の原子価数が変化した放射線画像形成パネルを紫外線で励起して、蛍光体からの緑色発光と赤色発光の強度を画素毎に検出し、二次元の発光強度データを得る；そして

（4）（1）で得られた発光強度データと（2）で得られた発光強度データを演算処理して二次元の画像データを得、その画像データに基づいて放射線画像を再生する；

ことからなる放射線画像形成方法にもある。

## 【0016】

本発明はさらに、上記の各方法に用いられる放射線量測定具、紫外線光量測定具、および放射線画像形成パネルにもある。

## 【0017】

## 【発明の実施の形態】

以下に、本発明の方法に用いられる蛍光体、放射線量測定具および放射線画像形成パネルの好ましい態様を挙げる。

- （1）部分組成式（I）において $M^{II}$ がSrおよび／またはBaである蛍光体
- （2）部分組成式（I）において $M^{III}$ がYおよび／またはGdである蛍光体
- （3）蛍光体およびそれを含有支持する結合剤からなる放射線量測定具。
- （4）支持体、蛍光体と結合剤からなる蛍光体層、および保護膜がこの順に積層されてなる放射線量測定具。
- （5）蛍光体およびそれを含有支持する結合剤からなる放射線画像形成パネル

(6) 支持体、蛍光体と結合剤からなる蛍光体層、および保護膜がこの順に積層されてなる放射線画像形成パネル。

【0018】

本発明に用いられるテルビウム、サマリウム共付活アルカリ土類金属希土類酸化物蛍光体は、部分組成式(I)：



[ただし、 $M^{II}$ はMg、Ca、SrおよびBaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、 $M^{III}$ はY、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、そしてxおよびyはそれぞれ、 $0 < x \leq 0.1$ および $0 < y \leq 0.1$ の範囲にある数値である。]

で表される成分と酸素原子とからなる。部分組成式(I)において、 $M^{II}$ はSrおよび/またはBaであるのが好ましい。 $M^{III}$ はYおよび/またはGdであるのが好ましい。また、xおよびyはそれぞれ、 $0.0001 \leq x \leq 0.01$ および $0.00001 \leq y \leq 0.001$ の範囲にあるのが好ましい。

【0019】

上記蛍光体は、以下のようにして製造することができる。まず、蛍光体の母体前駆体であるアルカリ土類金属酸化物と希土類酸化物、および付活剤の酸化物(酸化テルビウムと酸化サマリウム)を粉碎し、機械的に攪拌しながら充分に混合する。得られた混合物を、石英ポート、アルミナルツボ、石英ルツボ等の耐熱性容器に充填し、電気炉の炉芯に入れて焼成を行う。焼成温度は1100～1300℃の範囲が適当であり、特に好ましいのは1200℃付近である。焼成雰囲気としては、窒素ガス雰囲気が好ましい。焼成時間は、混合物の充填量、焼成温度および炉からの取出し温度などによっても異なるが、一般には1～5時間が適当であり、特に2～4時間が好ましい。焼成後、炉内の温度を下げ、次いで焼成物を取り出す。このようにして得られた蛍光体には、必要に応じて更に粉碎、篩分けなど蛍光体の製造における各種の一般的な操作を行ってもよい。

【0020】

上記のテルビウム、サマリウム共付活アルカリ土類金属希土類酸化物蛍光体は

、サマリウムが添加されることにより、初めて二色（緑色と赤色）発光を示すとともに、図1に示すように緑色発光の強度に時間依存性が現れる。なお、蛍光体の二色発光性については、前記特願平10-348952号明細書に詳細に記載されており、参照することができる。

## 【0021】

図1は、本発明に係る蛍光体の一例である $BaGd_2O_4$  : 0.0001Tb, 0.0003Sm蛍光体をX線で励起したときの経過時間と緑色発光強度との関係を示すグラフである。

図2は、比較のための $BaGd_2O_4$  : 0.0001Tb蛍光体をX線で励起したときの経過時間と緑色発光強度との関係を示すグラフである。

## 【0022】

図2において、Tbのみで付活された蛍光体は、時間-発光強度の傾きが非常に大きく（ほぼ無限大であり、測定装置の時定数に支配される）、発光強度が励起後瞬時に最大レベルに達するのに対して、図1において、TbとSmで共付活された本発明に係る蛍光体は、励起後時間が経過するにつれて次第に発光強度が増大している。

## 【0023】

図1に示したような時間-発光強度の傾きはX線の線量に応じて一定の関係で増加するので、予め単位時間（例えば、励起時から1秒後までの1秒間）当たりの発光強度の変化をX線量に対してプロットして検量線を作成しておくことにより、測定した発光強度変化から照射されたX線量を求めることができる。よって、この蛍光体を線量計に利用することができる。発光強度の時間依存性は、この蛍光体を波長250nm～400nmの範囲の紫外線で励起した場合にも同様に現れるので、紫外線の光量計にも利用することができる。

## 【0024】

なお、検量線の作成には緑色発光のみで充分であり、必ずしも赤色発光を測定する必要はない。ただし、検量線の精度を高めるために、赤色発光を参照発光として緑色発光と同時に測定し、緑色発光強度を赤色発光強度で規格化してもよい。

## 【0025】

次に、本発明の放射線量測定方法に用いられる放射線量測定具について詳細に説明する。

放射線量測定具は、X線などの放射線を照射したときに測定具から発せられる蛍光の強度を正確に測定するためには、図3に示すように、フィルムの形状であることが好ましい。

## 【0026】

図3は、本発明の放射線量測定具の一例を示す概略斜視図である。図3において、放射線量測定具10はフィルムの形状を有している。放射線量測定具の大きさは、測定対象となる放射線の種類によっても異なるが、一般には縦、横それぞれ1~100cmの範囲にあり、厚み1~1000μmが好ましい。ただし、放射線量測定具の大きさはこの範囲に限定されるものではない。

## 【0027】

前記のテルビウム、サマリウム共付活アルカリ土類金属希土類酸化物蛍光体は、例えば以下のようにして、フィルム状とすることができます。

まず、蛍光体の粒子と結合剤とを有機溶剤に加え、これを十分に混合して、結合剤溶液中に蛍光体粒子が均一に分散した塗布液を調製する。蛍光体を分散状態で含有支持する結合剤としては、例えば前記放射線像変換パネルの結合剤として知られている様々な種類の樹脂材料の中から適宜選択して用いることができる。塗布液における結合剤と蛍光体との混合比は、放射線量測定具の使用目的などによっても異なるが、一般には結合剤と蛍光体との混合比は、1:1乃至1:100(重量比)の範囲から選ばれ、そして特に1:8乃至1:40(重量比)の範囲から選ぶのが好ましい。なお、塗布液にはさらに、塗布液における蛍光体の分散性を向上させるための分散剤、形成後の蛍光体層中における結合剤と蛍光体との間の結合力を向上させるための可塑剤、蛍光体層の変色を防止するための黄変防止剤、硬化剤、架橋剤など各種の添加剤が混合されていてもよい。

## 【0028】

このようにして調製された塗布液を次に、ガラス板、金属板、プラスチックシートなどの仮支持体の表面に均一に塗布することにより塗膜を形成する。塗布操

作は、通常の塗布手段、たとえばドクターブレード、ロールコータ、ナイフコータなどを用いる方法により行うことができる。この塗膜を乾燥し、仮支持体から剥ぎ取った後、所望の形状に裁断することにより、蛍光体と結合剤で構成された蛍光体層からなるフィルム状の放射線量測定具を得ることができる。

## 【0029】

本発明の放射線量測定具は、蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなるのものばかりでなく、蒸着法、スパッタ法、焼結法などを利用することにより、結合剤を含まないで蛍光体の凝集体のみから構成されていてもよいし、あるいは蛍光体の凝集体の間隙に高分子物質が含浸されていてもよい。

## 【0030】

放射線量測定具は、特に支持体や保護膜を備えている必要はないが、取扱い上の便宜や特性変化の回避のために、すなわち耐久性や耐候性、耐汚れ性を高めるために、支持体と保護膜を備えていてもよい。

## 【0031】

支持体は通常、柔軟な樹脂材料からなる厚みが50  $\mu$ m乃至1 mmのフィルムである。支持体は透明であってもよく、あるいは支持体に、発光光を反射させるための光反射性材料（例、アルミナ粒子、二酸化チタン粒子、硫酸バリウム粒子）を充填してもよく、あるいは空隙を設けてもよい。支持体の形成に用いることのできる樹脂材料の例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、アラミド樹脂、ポリイミド樹脂などの各種樹脂材料を挙げができる。必要に応じて、支持体は金属シート、セラミックシート、ガラスシート、石英シートなどであってもよい。

## 【0032】

放射線量測定具の蛍光体層のもう一方の表面には、蛍光体層を物理的および化学的に保護するために透明な保護膜を設けてもよい。保護膜は、発光光の出射に殆ど影響を与えないように透明であることが望ましく、また外部から与えられる物理的衝撃や化学的影響から測定具を充分に保護することができるように、化学的に安定でかつ高い物理的強度を持つことが望ましい。保護膜としては、セルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート、有機溶媒可溶性フッ素系樹脂などのよ

うな透明な有機高分子物質を適當な溶媒に溶解して調製した溶液を蛍光体層の上に塗布することで形成されたもの、あるいはポリエチレンテレフタレートなどの有機高分子フィルムや透明なガラス板などの保護膜形成用シートを別に形成して蛍光体層の表面に適當な接着剤を用いて設けたもの、あるいは無機化合物を蒸着などによって蛍光体層上に成膜したものなどが用いられる。また、保護膜中には酸化マグネシウム、酸化亜鉛、二酸化チタン、アルミナ等の光散乱性微粒子、パーカルオロオレフィン樹脂粉末、シリコーン樹脂粉末等の滑り剤、およびポリイソシアネート等の架橋剤など各種の添加剤が分散含有されていてもよい。

## 【0033】

保護膜の表面にはさらに、保護膜の耐汚染性を高めるためにフッ素樹脂塗布層を設けてもよい。フッ素樹脂塗布層は、フッ素樹脂を有機溶媒に溶解（または分散）させて調製したフッ素樹脂溶液を保護膜の表面に塗布し、乾燥することにより形成することができる。フッ素樹脂は単独で使用してもよいが、通常はフッ素樹脂と膜形成性の高い樹脂との混合物として使用する。また、ポリシロキサン骨格を持つオリゴマーあるいはパーカルオロアルキル基を持つオリゴマーを併用することもできる。フッ素樹脂塗布層には微粒子フィラーを充填することもできる。フッ素樹脂塗布層の層厚は通常は0.5 μm乃至20 μmの範囲にある。フッ素樹脂塗布層の形成に際しては、架橋剤、硬膜剤、黄変防止剤などのような添加成分を用いることができる。特に架橋剤の添加は、フッ素樹脂塗布層の耐久性の向上に有利である。

## 【0034】

使用目的に応じて、蛍光体層と支持体との間には光吸収層、接着層、導電層などの補助機能層を設けてもよく、また支持体表面には多数の凹部を形成してもよい。一方、支持体の蛍光体層を設けない側の表面には、耐傷性を向上させるために摩擦低減層や耐傷層を設けてもよい。

## 【0035】

さらに、本発明の放射線量測定具には、側面部を保護するために、その周囲に上記高分子物質等からなる縁貼りなどの補強部材が設けられていてもよい。あるいは、測定具はプラスチックやガラス、金属などからなる棒や箱体に収納されて

いてもよい。

あるいは、本発明の放射線量測定具は単に、透明なプラスチックやガラスなどからなる箱体に蛍光体が充填されたものであってもよい。

【0036】

本発明の放射線量測定方法は、上記放射線量測定具を用いて、以下のようにして実施することができる。

まず、放射線量測定具について、放射線量と単位時間当たりの相対蛍光強度変化との関係を表す検量線を作成する。例えば、 $BaGd_2O_4$  : 0.001Tb, 0.0003Sm蛍光体を含有する放射線量測定具に、管電圧W-40kVpのX線を0.1~100mRの範囲でそのX線量を変えて照射し、発光波長555nm（緑色発光、スリット：5nm）における照射1秒後の相対蛍光強度をそれぞれ測定する。

【0037】

図4は、X線量と1秒当たりの相対蛍光強度変化との関係を表すグラフ（検量線）である。図4から明らかなように、放射線量測定具に含まれる蛍光体の1秒当たりの相対蛍光強度変化とX線照射量とは、直線関係にある。

【0038】

次に、測定対象のX線を放射線量測定具に照射し、上記と同様にして照射1秒後の相対蛍光強度を測定する。得られた相対蛍光強度値を上記検量線上に求めることにより、X線照射量を決定することができる。

【0039】

本発明の紫外線光量測定方法も、上記放射線量測定方法と同様にして実施することができる。この方法に用いられる紫外線光量測定具は、上記放射線量測定具と同様の構造とすることができます。検量線は、例えば、 $BaGd_2O_4$  : 0.001Tb, 0.0003Sm蛍光体を含有する紫外線光量測定具に、励起波長315nmの紫外線を0.01~100 $\mu$ W/cm<sup>2</sup>の範囲でその照射量を変えて照射し、発光波長555nm（緑色発光、スリット：5nm）における照射1秒後の相対蛍光強度をそれぞれ測定することにより作成する。

【0040】

図5は、紫外線照射量と1秒当たりの相対蛍光強度変化との関係を表すグラフ(検量線)である。図5から明らかなように、紫外線光量測定具に含まれる蛍光体の1秒当たりの相対蛍光強度変化と紫外線照射量とは、直線関係にある。なお、励起波長240nmの紫外線を用いても、同様の直線関係が得られる。

## 【0041】

次に、測定対象の紫外線を紫外線光量測定具に照射し、上記と同様にして照射1秒後の相対蛍光強度を測定する。得られた相対蛍光強度値を上記検量線上に求めることにより、紫外線照射量を決定することができる。

## 【0042】

また、蛍光体の上述したような相対蛍光強度変化とX線照射量との直線関係を利用して、放射線画像を形成することも可能である。すなわち、上記放射線量測定具の代わりに、前記テルビウム、サマリウム共付活アルカリ土類金属希土類酸化物蛍光体を含有するシート状の放射線画像形成パネルを用いて、このパネルに被写体を透過した、もしくは被検体から発せられた放射線を照射し、パネルの蛍光体から発せられる蛍光(緑色発光)の単位時間当たりの強度変化(例えば、照射1秒後の相対蛍光強度)を、各画素について固体撮像素子(CCD)などにより測定して、二次元の相対蛍光強度変化に関するデータを得る。得られた二次元データは、図4に示したようにその放射線量に比例しているから、被写体もしくは被検体の二次元画像データであると言える。この二次元画像データに所望により好適な演算処理を施した後、得られたデジタル画像データを適当な画像再生手段により可視画像として再生する。再生手段は、CRT等のディスプレイ手段であってもよいし、感光フィルムに光走査記録を行う記録装置であってもよいし、あるいはまた、そのために画像データを一旦光ディスク、磁気ディスク等の画像ファイルに記憶させる装置に置き換えられてもよい。

## 【0043】

なお、本発明のシート状の放射線画像形成パネルは、蛍光体が異なる以外は公知の放射線像変換パネルと同様の構成とすることができます、例えば、上記放射線量測定具の製造と同様にして製造することができる。

## 【0044】

図6の(1)は、本発明の放射線画像形成パネルの一例を示す概略斜視図であり、(2)はそのI—I線に沿った拡大断面図である。図6において、放射線画像形成パネル11は、順に支持体12、蛍光体層13、および保護膜14から構成されている。

## 【0045】

本発明の第二の放射線量測定方法は、以下のようにして実施することができる。まず、上記と同様の放射線量測定具を紫外線で励起して、測定具に含まれる蛍光体の発光中心であるテルビウムおよびサマリウムそれぞれによる緑色発光の強度 $I_0$ (Tb)と赤色発光の強度 $I_0$ (Sm)を測定する。このとき、テルビウムの励起波長は約315nmであり、サマリウムの励起波長は約408nmである。励起波長として315nmを用いれば、同時に両方を励起することが可能である。

## 【0046】

次いで、放射線量測定具に測定対象の放射線を照射する。測定具中の蛍光体に放射線が照射されると、その放射線量に応じて各発光中心の原子価数に変化が生じる。

再び、この放射線量測定具を紫外線で励起して、蛍光体から発せられる緑色発光の強度 $I$ (Tb)と赤色発光の強度 $I$ (Sm)を測定する。発光中心のTb/Sm間で価数変化が生じたことにより、緑色発光および赤色発光の強度も変化している。

## 【0047】

得られた各発光強度から、強度変化 $F$ ( $I_0$ (Tb),  $I_0$ (Sm),  $I$ (Tb),  $I$ (Sm))を算出する。例えば、強度変化 $F$ は下記計算式(i)または(ii)により算出することができる。

## 【0048】

## 【数1】

$$F = (I(Tb) / I(Sm)) / (I_0(Tb) / I_0(Sm)) \dots (i)$$

$$F = (I(Tb) - I_0(Tb)) / I(Sm) \dots (ii)$$

## 【0049】

このようにして、放射線量を変えて放射線量と蛍光強度変化Fとの関係を表す検量線を作成する。なお、放射線照射による発光中心の価数変化は、紫外線励起による蛍光の放出によって元の状態に戻る。

#### 【0050】

例えば、 $BaGd_2O_4$  : 0.0001Tb, 0.0003Sm 蛍光体を含有する放射線量測定具を波長315nm、光量  $0.8 \mu W/cm^2$  の紫外線で励起して、波長555nm（緑色発光、スリット：5nm）および波長610nm（赤色発光、スリット：5nm）における発光強度（ $I_0$  (Tb),  $I_0$  (Sm)）をそれぞれ測定する。次いで、放射線量測定具に管電圧W-40kVpのX線を照射した後、紫外線で上記と同様に励起して各発光強度（I (Tb), I (Sm)）を測定する。得られた発光強度を上記計算式（i）に代入して、強度変化Fを求める。X線量を0.1～100mRの範囲で変えて、蛍光の強度変化Fを求めるとき、図7に示すような関係が得られる。

#### 【0051】

図7は、X線量と蛍光強度変化Fとの関係を表すグラフ（検量線）である。図7から明らかなように、放射線量測定具に含まれる蛍光体の蛍光強度変化FとX線照射量とは直線関係にある。

#### 【0052】

次に、測定対象の放射線を放射線量測定具に照射し、上記と同様にして発光強度を測定し、蛍光強度変化Fを算出する。得られた蛍光強度変化値を検量線上に求めることにより、放射線照射量を決定することができる。

#### 【0053】

本発明の第二の放射線画像形成方法は、上述したような蛍光体の蛍光強度変化Fと放射線量との直線関係を利用して、以下のようにして実施することができる。

まず、前記と同様の放射線画像形成パネルを紫外線で励起して、パネルに含まれる蛍光体の発光中心であるテルビウムおよびサマリウムそれぞれによる緑色発光と赤色発光を各画素について検出する。例えば、放射線画像形成パネルをポリゴンを用いて紫外線で時系列的に励起し、パネルから放出される緑色発光および

赤色発光を、パネルの上方に設けられた二個の光電子増倍管（PMT）によりそれぞれ光電的に検出することができる。あるいは、放射線画像形成パネルをポリゴンにより紫外線で時系列的に励起し、パネルから放出される緑色発光および赤色発光を、パネルの下方に密着状態で配置された固体撮像素子（CCD）によりそれぞれ光電的に検出してもよい。これにより、使用前のパネルについて二次元の発光強度データ（ $I_0(Tb)$ ，  $I_0(Sm)$ ）が得られる。

#### 【0054】

次いで、放射線画像形成パネルに被写体を透過した、もしくは被検体から発せられた放射線を照射する。パネル中の蛍光体に放射線が照射されると、その放射線量に応じて各発光中心の原子価数に変化が生じる。その後再び、この放射線画像形成パネルを紫外線で励起して、蛍光体から発せられる緑色発光と赤色発光の強度を各画素について検出する。これらの蛍光の強度は、放射線の照射によって変化しているが、それは発光中心である  $Tb$  /  $Sm$  間の価数変化によるものであり、蛍光強度の検出は、すなわち発光中心の価数変化を読み取ることにほかならない。これにより、放射線照射後のパネルについて二次元の発光強度データ（ $I(Tb)$ ，  $I(Sm)$ ）が得られる。

#### 【0055】

使用前の発光強度データと放射線照射後の発光強度データを演算処理して、二次元の画像データを得る。例えば、画素毎に上記計算式（i）または（ii）に代入して、強度変化  $F(I_0(Tb), I_0(Sm), I(Tb), I(Sm))$  を算出することにより、二次元画像データが得られる。所望により更に、好適な演算処理を施した後、得られたデジタル画像データを前述したような適当な画像再生手段により可視画像として再生する。

#### 【0056】

一方、使用済みの放射線画像形成パネルには、更に紫外線を充分に照射して、放射線照射により変化した  $Tb$  /  $Sm$  間の価数変化を完全に元の状態に戻すことが望ましい。これにより、放射線画像形成パネルは繰り返し使用することができる。

#### 【0057】

## 【発明の効果】

本発明によれば、テルビウム、サマリウム共付活アルカリ土類金属希土類酸化物蛍光体がX線などの放射線や紫外線で励起されたときに発する緑色発光の強度に時間依存性があり、その単位時間当たりの蛍光強度変化と放射線量または紫外線照射量との間に一定の相関関係があることを利用して、放射線量や紫外線光量を測定することができる。さらに、この蛍光体を含有するシート状の放射線画像形成パネルを用いて二次元で単位時間当たりの蛍光強度変化を検出することにより、放射線画像を得ることが可能となる。

## 【0058】

また、この蛍光体にX線などの放射線を照射すると蛍光体の発光中心であるテルビウムとサマリウムに原子価の価数変化が生じて、次に紫外線で励起したときに緑色発光および赤色発光の強度が変化し、そしてその強度変化と照射放射線量の間には一定の相関関係があることを利用して、放射線量を測定することができる。さらに、シート状の放射線画像形成パネルを用いて二次元で蛍光の強度変化を検出することにより、放射線画像を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明に係る蛍光体の一例である $BaGd_2O_4$  : 0.0001Tb, 0.0003Sm蛍光体をX線で励起したときの経過時間と緑色発光強度との関係を示すグラフである。

## 【図2】

比較のための $BaGd_2O_4$  : 0.0001Tb 蛍光体をX線で励起したときの経過時間と緑色発光強度との関係を示すグラフである。

## 【図3】

本発明の放射線量測定具の一例を示す概略斜視図である。

## 【図4】

X線量と1秒当たりの相対蛍光強度変化との関係を表すグラフ（検量線）である。

## 【図5】

紫外線照射量と1秒当たりの相対蛍光強度変化との関係を表すグラフ（検量線）である。

【図6】

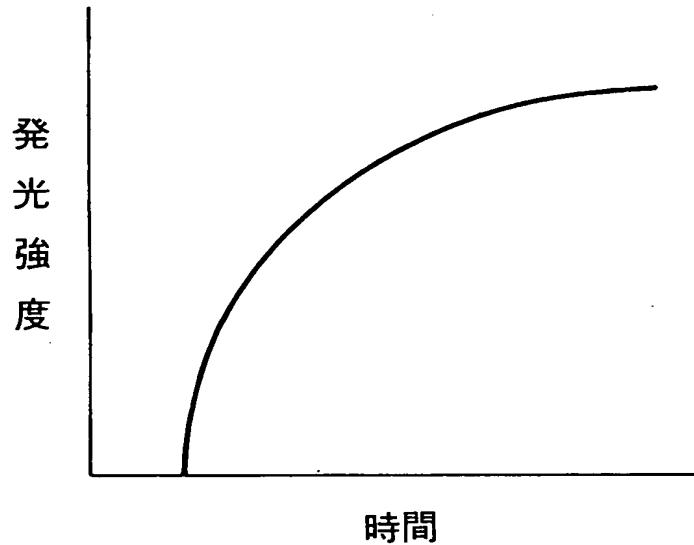
(1) は、本発明の放射線画像形成パネルの一例を示す概略斜視図であり、(2) はその I - I 線に沿った拡大断面図である。

【図7】

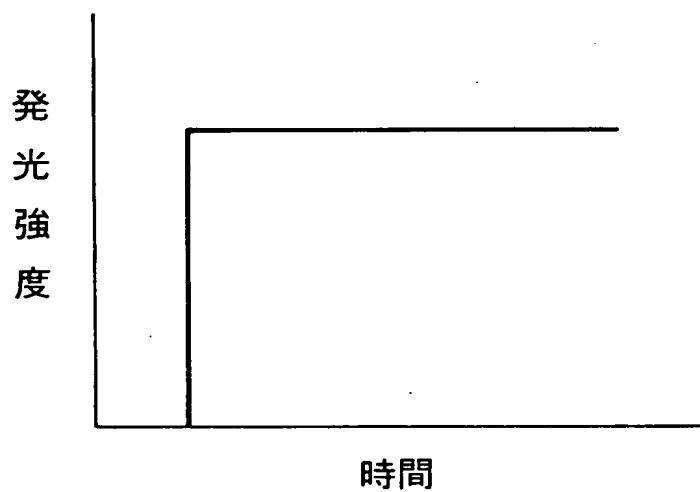
X線量と蛍光強度変化 F との関係を表すグラフ（検量線）である。

【書類名】 図面

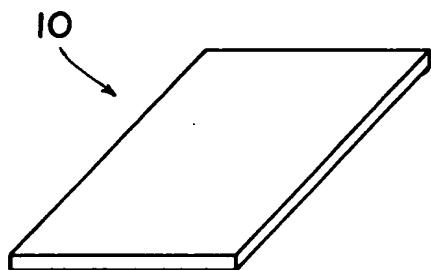
【図1】



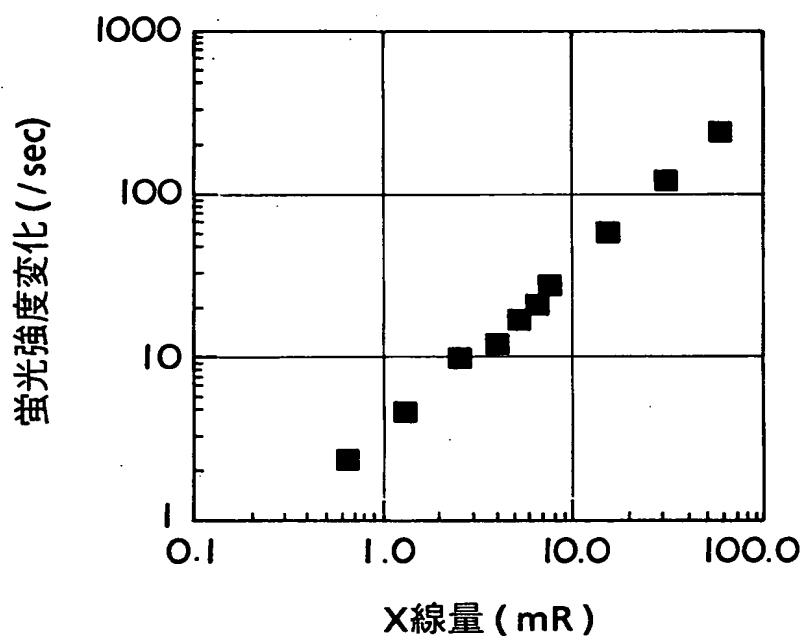
【図2】



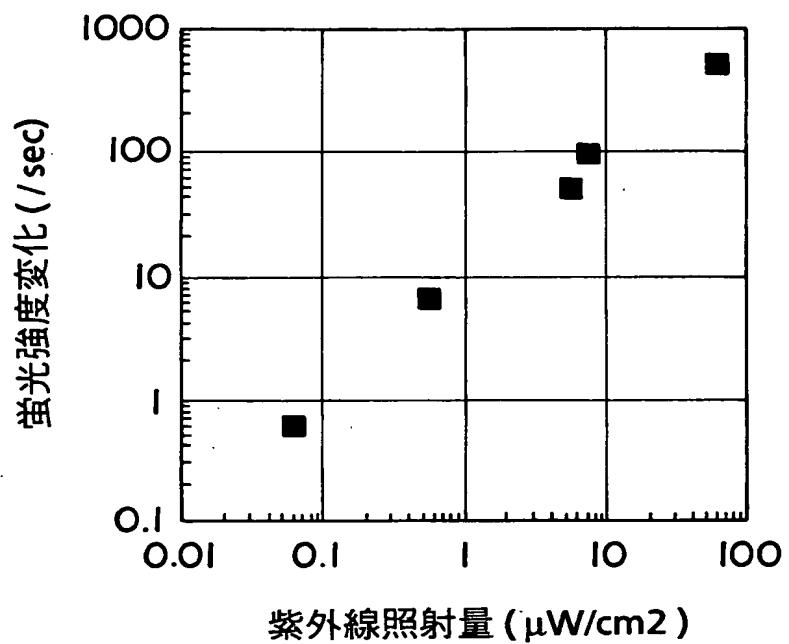
【図3】



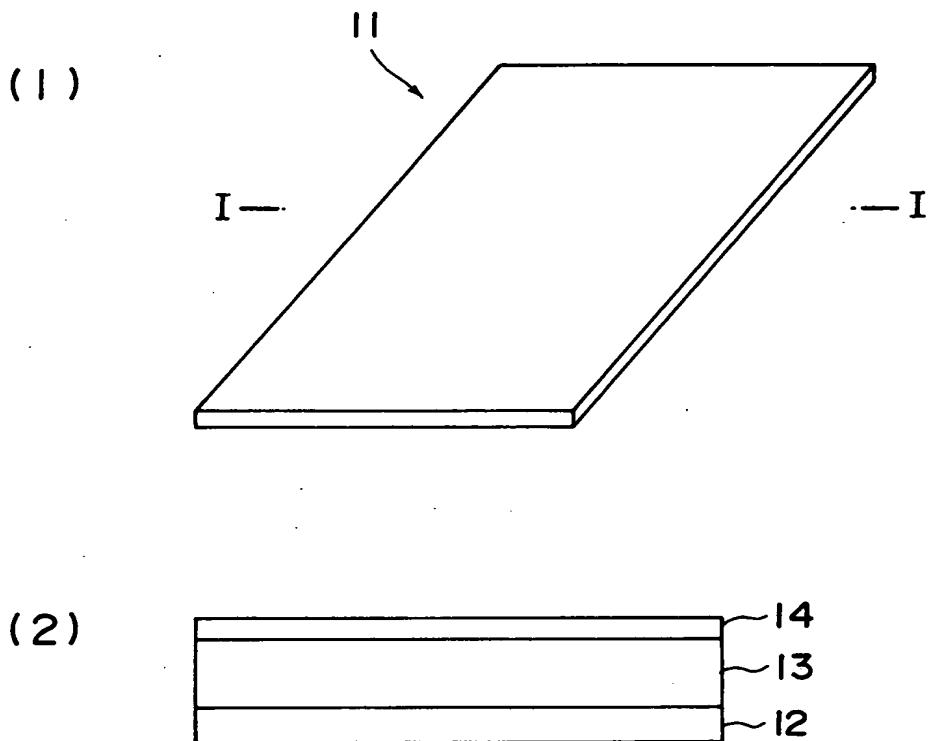
【図4】



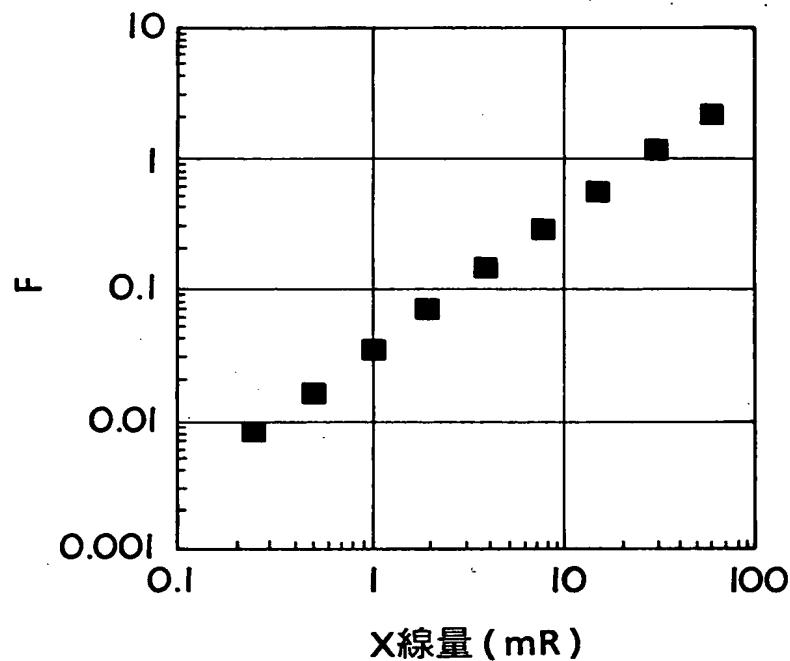
【図5】



【図6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新規な放射線量測定方法、放射線画像形成方法および紫外線光量測定方法を提供する。

【解決手段】 部分組成式：  $M^{II}M^{III}_2 : xTb, ySm$

[ただし、 $M^{II}$ はMg、Ca、SrおよびBaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、 $M^{III}$ はY、La、GdおよびLuからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、そしてxおよびyはそれぞれ、 $0 < x \leq 0.1$  および  $0 < y \leq 0.1$  の範囲にある数値である。] で表される成分と酸素原子とからなるテルビウム、サマリウム共付活アルカリ土類金属希土類酸化物蛍光体を含む放射線量測定具に、測定対象の放射線を照射して、蛍光体から発せられる緑色発光の単位時間当たりの強度変化を測定することからなる放射線量測定方法。

【選択図】 図4

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フィルム株式会社